

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/075381 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 8/00**

[DE/DE]; Walleitnerweg 18, 82024 Taufkirchen (DE).  
**WOSKI, Michael** [DE/DE]; Wittelsbacherstrasse 9,  
85579 Neubiberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01888

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Februar 2003 (25.02.2003)

(74) Anwalt: **WINTER, Josef**; MTU Friedrichshafen GmbH,  
Abt. ZJ-P, 88040 Friedrichshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 09 309.1 2. März 2002 (02.03.2002) DE

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **MTU FRIEDRICHSHAFEN GMBH** [DE/DE];  
88040 Friedrichshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BEDNARZ, Marc**

(54) Title: METHOD FOR INERTING THE ANODES OF FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR INERTISIERUNG DER ANODEN VON BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for interting and protecting the anodes of fuel cell, more particularly high-temperature fuel cells. The invention also relates to a fuel cell array. According to the invention, water vapor is fed to the anodes during interruptions in operation when fuel gas supply to the anodes is interrupted and during emergency stop or standby operation. By applying an external voltage to the fuel cells, a reducing atmosphere is created by electrolysis in the anodes. This makes it possible to inert the fuel cell anodes (2) without having to specially use a sweep or protective gas for said purpose.

(57) Zusammenfassung: Es werden ein Verfahren zur Inertisierung sowie zum Schutz der Anoden von Brennstoffzellen, insbesondere von Hochtemperaturbrennstoffzellen, sowie eine Brennstoffzellenanordnung selbst beschrieben. Erfindungsgemäss ist es vorgesehen, dass den Anoden bei Betriebsunterbrechungen, wenn die Brenngaszufuhr zu den Anoden unterbrochen ist, bei Not-Aus oder Standby-Betrieb, Wasserdampf zugeführt wird und durch Anlegen einer externen Spannung an die Brennstoffzellen eine reduzierende Atmosphäre an den Anoden durch Elektrolyse geschaffen wird. Hierdurch ist eine Inertisierung der Brennstoffzellenanoden (2) möglich, ohne dass dafür eigens ein Spül- und Schutzgas vorgehalten werden muss.

WO 03/075381 A2

## Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen, insbesondere von Hochtemperaturbrennstoffzellen. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Brennstoffzellenanordnung, insbesondere Hochtemperaturbrennstoffzellen, mit einer oder mehreren Brennstoffzellen, die jeweils eine Anode und eine Kathode aufweisen, und mit einem Anodeneingang zur Zuführung eines Anodengases zu den Anoden.

Bei Brennstoffzellen, zum Beispiel auch Schmelzkarbonatbrennstoffzellen, besteht eine Schwierigkeit darin, dass bei Unterbrechungen des normalen Betriebs, z.B. bei Not-Aus oder beim Standby-Betrieb, wenn den Anoden kein Brenngas zugeführt wird, eine schnelle Inertisierung der Anoden erfolgen muss, um diese vor einer Beschädigung oder Zerstörung durch Oxidation zu schützen. Dies gilt insbesondere für Hochtemperaturbrennstoffzellen mit einer Betriebstemperatur ab 200°C. Bei bekannten Systemen ist es üblich, typischerweise Stickstoff als Spül- und Schutzgas zu verwenden. Wegen der benötigten Gasmengen ist es nötig, einen eigens hierfür vorgesehenen Stickstofftank vorzusehen, womit Kosten und Raumbedarf in beträchtlicher Höhe verbunden sind. Auch ist die zulässige Stillstandszeit auf die Reichweite des Spülgasvorrats begrenzt.

Aus dem japanischen Patentabstract 04004570 A ist eine Brennstoffzellenanordnung bekannt, bei der ein hauptsächlich Wasserstoff enthaltendes Standby-Gas zur Überwindung von Stillstandszeiten der Brennstoffzellenanordnung unter Beibehaltung der Betriebstemperatur der Brennstoffzellen verwendet wird. Dieses wird in einer Reformiereinrichtung erhalten, indem dieser das Brenngas in einer geringeren Menge als zum Normalbetrieb zugeführt wird. Gleichzeitig wird ein weiteres Gas, welches Kohlendioxid und Wasserstoff enthält, in einer entsprechenden Strömungsrate den Kathoden zugeführt, um elektrische Energie zur Versorgung einer Heizeinrichtung zu erhalten. Weiterhin ist aus dem japanischen Patentabstract 04324253 A eine Brennstoffzellenanordnung bekannt, bei der ein aus einem mit Stickstoff gemischten reduzierenden Gas bestehendes Standby-Gas verwendet wird, um bei Stillstandszeiten der Brennstoffzellenanordnung eine Oxidation der Anoden derselben zu verhindern.

In der US 6,127,057 wird eine Brennstoffzellenanordnung angegeben, bei der die Gasräume von Kathode und Anode mit Kühlwasser geflutet werden, das an Stelle eines Schutzgases als Schutzfluid benutzt wird.

- 5 Die DE 40 27 655 C1 zeigt ein Verfahren zum Betreiben einer  $H_2/O_2/H_2O$ -Brennstoffzelle, bei dem der Wechsel zwischen der Betriebsart Brennstoffzelle und Elektrolyse möglich ist. Beim Wechsel der Betriebsart wird eine Spülung der Zellen mit einem Inertgasstrom vorgenommen. Dadurch soll sichergestellt werden, dass sich keine Restgase aus einem vorangegangenen Zyklus in der Zelle befinden.

10

In der JP 2000277137 A wird ein Verfahren beschrieben, bei welchem ein aus Kohlendioxid und Stickstoff bestehendes Spülgas durch Oxidation eines Brennmittels hergestellt wird. Eine separate Bevorratung eines Standby-Gases ist somit nicht erforderlich. Nachteilig ist jedoch der erhebliche zusätzlich notwendige apparative

- 15 Aufwand zur Herstellung des Schutzgases.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen anzugeben, bei dem ein Standby-Gas nicht eigens bevorratet werden muss, und bei dem kein oder nur ein geringer zusätzlicher apparativer Aufwand nötig ist.

- 20 Weiterhin soll durch die Erfindung eine Brennstoffzellenanordnung geschaffen werden, bei welcher eine Inertisierung der Anoden möglich ist, ohne dass ein Standby-Gas eigens bevorratet werden muss oder ein besonderer apparativer Aufwand nötig ist.

Verfahrensmäßig wird die Aufgabe durch das im Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst.

25

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 und 3 angegeben.

Vorrichtungsmäßig wird die Aufgabe durch die im Anspruch 4 angegebene

- 30 Brennstoffzellenanordnung gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den Ansprüchen 5 bis 9 angegeben.

Durch die Erfindung wird ein Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen, insbesondere auch von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen geschaffen. Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass den Anoden der Brennstoffzellen Wasserdampf zugeführt und an die Anoden eine externe Spannung zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre an den  
5 Anoden durch Elektrolyse angelegt wird. Das heißt, dass eine externe Spannung so angelegt wird, dass im Schutzbetrieb ein Strom in umgekehrter Stromrichtung zum Normalbetrieb fließt.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass eine Inertisierung der Brennstoffzellenanoden möglich ist, ohne dass eigens ein Spül- oder Schutzgas dafür  
10 vorgesehen werden muss. Ein weiterer Vorteil ist es, dass die überbrückbare Stillstandszeit nicht auf die Reichweite eines Gasvorrats beschränkt ist. Ein besonderer apparativer Aufwand entfällt, weil die bereits vorhandenen Einrichtungen benutzt werden können. Schließlich ist durch das erfindungsgemäße Verfahren ein aktiver Schutz der  
15 Brennstoffzellenanoden möglich.

Das zur Reaktion in der Anodenhalbzelle notwendige Kohlendioxid gelangt durch Diffusion aus der Kathodenhalbzelle, in der Luft anwesend ist, in die Anodenhalbzelle. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es jedoch vorgesehen  
20 sein, dass den Anoden zusätzlich zu dem Wasserdampf  $\text{CO}_2$  zugeführt wird. Der Vorteil hiervon ist es, dass durch die zusätzliche Zuführung kleiner Mengen von  $\text{CO}_2$  ein Schutz des Brennstoffzellenelektrolyten gegen eine Auflösung während des Brennstoffzellenstillstands noch besser gewährleistet ist.

25 Gemäß einer anderen vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass zur sofortigen Inertisierung der Anoden zunächst hauptsächlich  $\text{CO}_2$  zugeführt wird, und dass die Menge des zugeführten  $\text{CO}_2$  dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert wird. Hierdurch wird ein sofortiger Schutz der Anoden gewährleistet, bis der Wasserdampf in ausreichender Menge zur Verfügung steht.

30 Weiterhin wird durch die Erfindung eine Brennstoffzellenanordnung, insbesondere auch Schmelzkarbonatbrennstoffzellenanordnung, mit einer oder mehreren Brennstoffzellen, die jeweils eine Anode und eine Kathode aufweisen, und mit einem Anodeneingang zur

Zuführung eines Anodengases zu den Anoden geschaffen. Erfindungsgemäß ist zur Inertisierung der Anoden eine Wasserdampferzeugungseinrichtung zur Zuführung von Wasserdampf zu den Anoden vorgesehen, und die Anoden sind zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre an denselben mit einer externen Spannungsquelle verbindbar, so dass im Schutzbetrieb ein Strom in umgekehrter Richtung zum Normalbetrieb fließt.

Die Vorteile sind die gleichen, wie bereits oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren angegeben.

10 Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung ist es vorgesehen, dass den Anoden zusätzlich zu dem Wasserdampf  $\text{CO}_2$  zuführbar ist.

15 Gemäß einer anderen vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung ist es vorgesehen, dass zur sofortigen Inertisierung der Anoden diesen zunächst hauptsächlich  $\text{CO}_2$  zuführbar ist, wobei die Menge des zugeführten  $\text{CO}_2$  dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert wird.

20 Vorteilhafterweise kann die Wasserdampferzeugungseinrichtung zur Zuführung des Wasserdampfes zu den Anoden mit dem Anodeneingang verbunden sein.

25 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung ist es vorgesehen, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung einen Katalysator enthält.

Schließlich ist es gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung vorgesehen, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung gleichzeitig der Erzeugung des den Anoden zusätzlich zugeführten  $\text{CO}_2$  dient.

30 Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert.

Die Figur zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm einer Brennstoffzellenanordnung gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung, bei dem das erfindungsgemäße Verfahren zur



Inertisierung der Anoden von den Brennstoffzellen, wie auch die erfindungsgemäße Brennstoffzellenanordnung verwirklicht sind.

In der Figur bedeutet das Bezugszeichen 1 insgesamt eine Brennstoffzellenanordnung, insbesondere eine Schmelzkarbonatbrennstoffzellenanordnung, die eine oder mehrere Brennstoffzellen 2 umfasst. In der Figur ist mit dem Bezugszeichen 2 eine Anzahl von in Form eines Brennstoffzellenstapels angeordneten Brennstoffzellen angedeutet. Die Brennstoffzellen 2 enthalten jeweils eine Anode und eine Kathode, die in der Figur nicht eigens dargestellt sind, ebenso wenig wie eine zwischen den Anoden und Kathoden vorgesehene Elektrolytmatrix. Weiterhin umfasst die Brennstoffzellenanordnung 1 einen Brenngaseingang 3 zur Zuführung eines Anodengases zu den Anoden, nämlich eines Brenngases im Normalbetrieb, und einen Kathodeneingang 4 zur Zuführung eines Kathodengases, z. B. Luft, zu den Kathoden der Brennstoffzellen 2.

Weiterhin enthält die Brennstoffzellenanordnung 1 eine Einrichtung 5, 6 zur Aufbereitung des dem Anodengaseingang zuzuführenden Anodengases. Diese umfasst eine Brenngasaufbereitungseinrichtung 5 und eine Wasserdampferzeugungseinrichtung 6. Im Normalbetrieb liefert die Einrichtung 5, 6 für den Brennstoffzellenbetrieb aufbereitetes Brenngas. Im Schutzbetrieb, wenn die Zufuhr von Brenngas zu den Anodenhalbzellen abgestellt ist, kann die Einrichtung 5, 6 dazu benutzt werden, auf katalytischem Weg ein Wasserdampf enthaltendes Gas zu erzeugen, das bei Zufuhr von Sauerstoff durch Oxidation von Brenngas entsteht. Dazu können die Brenngasaufbereitungseinrichtung 5 und/oder die Wasserdampferzeugungseinrichtung 6 einen Katalysator enthalten. Soweit auch Kohlendioxid entsteht, stört dieses das erfindungsgemäße Verfahren nicht, da es bei der nachstehend beschriebenen Reaktion benötigt wird. Andererseits ist es aber nicht notwendig Kohlendioxid über den Einlass 3 in die Anodenhalbzelle zuzuführen, da Kohlendioxid in der in der Kathodenhalbzelle anwesenden Luft zur Verfügung steht. Durch Diffusion gelangt Kohlendioxid in die Anodenhalbzelle. Es genügt somit, nur Wasserdampf bereitzustellen, der in der Wasserdampferzeugungsanlage 6 hergestellt wird. Der Wasserdampferzeugungsanlage 6 wird dann nur Wasser zugeführt, wobei die Wasserdampferzeugungsanlage 6 Wärme zur Verdampfung des Wassers erzeugt. Wasser wird auch im Normalbetrieb bei der Reformierung des Brenngases benötigt und steht deshalb auch für den Schutzbetrieb zur Verfügung.

Die Brennstoffzellenanordnung 1 enthält ferner eine Spannungsquelle 7 zur Erzeugung einer externen Spannung, die an die Anoden angelegt wird, um durch Elektrolyse eine reduzierende Atmosphäre an den Anoden zu erzeugen.

- 5 Zur Inertisierung der Anoden der Brennstoffzellen 2 bei Betriebszuständen, die nicht den Normalbetrieb der Brennstoffzellenanordnung darstellen, das heißt, wenn die Brenngaszufuhr zum Anodeneingang unterbrochen ist, bei Not-Aus oder Standby-Betrieb, wird ein Schutzbetrieb aufgenommen. Dazu wird den Anoden der Brennstoffzellen Wasserdampf zugeführt und an den Anoden durch Elektrolyse eine reduzierende  
10 Atmosphäre erzeugt. Die Funktion ist wie folgt:

Normalbetrieb:

- In der Kathodenhalbzelle wird mit der Luft Sauerstoff und Kohlendioxid zugeführt und es bilden sich doppelt negativ geladene Karbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Die Karbonationen wandern  
15 diffusionsgetrieben durch die Matrix hindurch in die Anodenhalbzellen, wo Wasserstoff zugeführt wird. Der Wasserstoff reagiert mit den Karbonationen zu Kohlendioxid und Wasser, wobei jeweils zwei Elektronen freigesetzt werden.

Standby-Betrieb (Schutzbetrieb):

- 20 In Betriebszuständen, in denen kein Brenngas in die Anodenhalbzelle zugeführt wird, muss die Beschädigung von Anodenmaterial durch Oxidation verhindert werden. Dies geschieht dadurch, dass eine externe Spannung angelegt wird, und dass der Anodenhalbzelle Wasserdampf zugeführt wird, der mit anwesendem Kohlendioxid unter Bildung von Karbonationen zu Wasserstoff reagiert. Das notwendige Kohlendioxid gelangt über den  
25 Elektrolyt aus der Kathodenhalbzelle in die Anodenhalbzelle. Zugleich diffundieren die in der Anodenhalbzelle gebildeten doppelt negativen Karbonationen in die Kathodenhalbzelle. Die Wanderung von Kohlendioxid und Karbonationen ist diffusionsgetrieben, beruht also auf Konzentrationsunterschieden der in Anoden- und Kathodenhalbzelle anwesenden Gase. In der Anodenhalbzelle läuft somit im Standby-Betrieb gerade die umgekehrte  
30 Reaktion wie im Normalbetrieb ab. Unabdingbare Voraussetzung, dass die dargestellte Reaktion in Gang kommt, ist das Anlegen einer externen Spannung, so dass ein Strom fließt, und zwar in umgekehrter Stromflussrichtung zum Normalbetrieb (Elektrolyse). Die Spannung ist vorzugsweise so groß, dass eine mittlere Stromdichte von 5 bis 10 mA/cm<sup>2</sup>

in umgekehrter Stromflussrichtung zum Normalbetrieb erreicht wird.

Zur Inertisierung der Anoden der Brennstoffzellen 2 kann diesen zusätzlich zu dem Wasserdampf  $\text{CO}_2$  zugeführt werden. Dieses  $\text{CO}_2$  kann zusammen bzw. gleichzeitig mit dem Wasserdampf in der Wasserdampferzeugereinrichtung 6, insbesondere auf katalytischem Wege, erzeugt werden.

Zur sofortigen Inertisierung der Anoden kann zunächst hauptsächlich  $\text{CO}_2$  zu den Anoden zugeführt und die Menge des zugeführten  $\text{CO}_2$  dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert werden.

15

20

25

30



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen, insbesondere von Hochtemperaturbrennstoffzellen, dadurch gekennzeichnet, dass den Anoden der Brennstoffzellen Wasserdampf zugeführt und an die Brennstoffzellen eine externe Spannung zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre an den Anoden durch Elektrolyse angelegt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu dem Wasserdampf den Anoden CO<sub>2</sub> über den Brenngaseingang (3) zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur sofortigen Inertisierung der Anoden zunächst hauptsächlich CO<sub>2</sub> zugeführt wird, und dass die Menge des zugeführten CO<sub>2</sub> dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert wird.
4. Brennstoffzellenanordnung, insbesondere Hochtemperaturbrennstoffzellenanordnung, mit einer oder mehreren Brennstoffzellen (2), die jeweils eine Anode und eine Kathode aufweisen, und mit einem Anodeneingang (3) zur Zuführung eines Anodengases zu den Anoden, dadurch gekennzeichnet, dass zur Inertisierung der Anoden eine Wasserdampferzeugungseinrichtung (6) zur Zuführung von Wasserdampf zu den Anoden vorgesehen ist, und dass die Anoden zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre an denselben mit einer externen Spannungsquelle (7) verbindbar sind.
5. Brennstoffzellenanordnung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass den Anoden zusätzlich zu dem Wasserdampf CO<sub>2</sub> über den Brenngaseingang (3) zuführbar ist.
6. Brennstoffzellenanordnung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur sofortigen Inertisierung der Anoden diesen zunächst hauptsächlich CO<sub>2</sub> zuführbar ist, wobei die Menge des zugeführten CO<sub>2</sub> dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert wird.

7. Brennstoffzellenanordnung nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung (6) zur Zuführung des Wasserdampfes zu den Anoden mit dem Anodeneingang (3) verbunden ist.

5 8. Brennstoffzellenanordnung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung (6) einen Katalysator enthält.

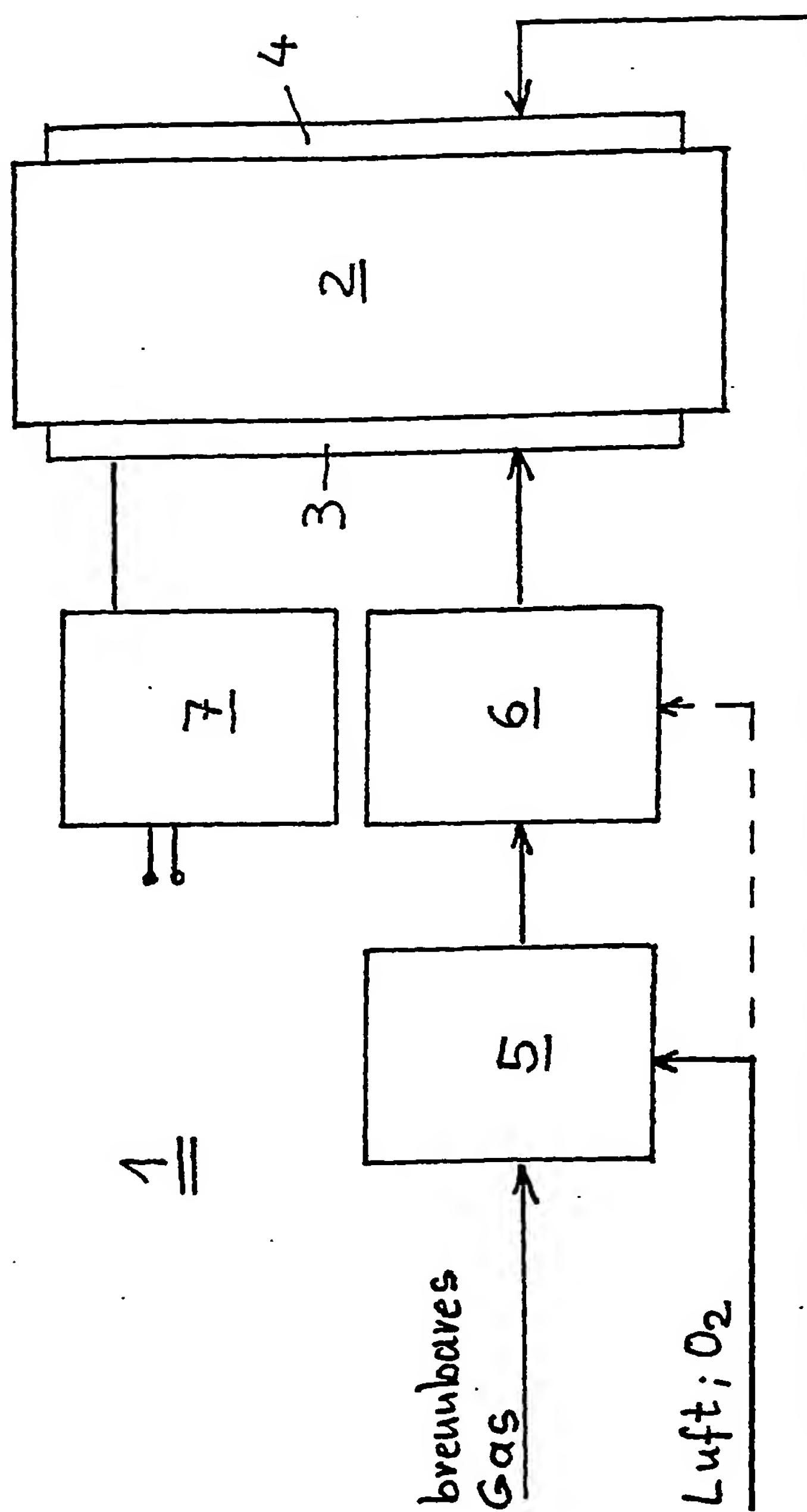
10 9. Brennstoffzellenanordnung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung (6) gleichzeitig der Erzeugung des den Anoden zusätzlich zugeführten CO<sub>2</sub> dient.

15

20

25

30



Figur

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2003/075381 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 8/04,**  
C23F 13/02

**WOSKI, Michael** [DE/DE]; Wittelsbacherstrasse 9,  
85579 Neubiberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/001888

(74) **Anwalt:** **WINTER, Josef**; MTU CFC Solutions  
GmbH, MTU Friedrichshafen GmbH, abt. ZJ-P, 88040  
Friedrichshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Februar 2003 (25.02.2003)

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): CA, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 09 309.1 2. März 2002 (02.03.2002) DE

**Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): **MTU CFC SOLUTIONS GMBH** [DE/DE]; Lud-  
wig-Bölkow-Allee, Geb. 6.1, 85521 Ottobrunn (DE).

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts:** 5. Februar 2004

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **BEDNARZ, Marc**  
[DE/DE]; Walleitnerweg 18, 82024 Taufkirchen (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** METHOD FOR INERTING THE ANODES OF FUEL CELLS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR INERTISIERUNG DER ANODEN VON BRENNSTOFFZELLEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for interting and protecting the anodes of fuel cell, more particularly high-temper-  
ature fuel cells. The invention also relates to a fuel cell array. According to the invention, water vapor is fed to the anodes during  
interruptions in operation when fuel gas supply to the anodes is interrupted and during emergency stop or standby operation. By  
applying an external voltage to the fuel cells, a reducing atmosphere is created by electrolysis in the anodes. This makes it possible  
to inert the fuel cell anodes (2) without having to specially use a sweep or protective gas for said purpose.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden ein Verfahren zur Inertisierung sowie zum Schutz der Anoden von Brennstoffzellen, insbe-  
sondere von Hochtemperaturbrennstoffzellen, sowie eine Brennstoffzellenanordnung selbst beschrieben. Erfindungsgemäss ist es  
vorgesehen, dass den Anoden bei Betriebsunterbrechungen, wenn die Brenngaszufuhr zu den Anoden unterbrochen ist, bei Not-Aus  
oder Standby-Betrieb, Wasserdampf zugeführt wird und durch Anlegen einer externen Spannung an die Brennstoffzellen eine redu-  
zierende Atmosphäre an den Anoden durch Elektrolyse geschaffen wird. Hierdurch ist eine Inertisierung der Brennstoffzellenanoden  
(2) möglich, ohne dass dafür eigens ein Spül- und Schutzgas vorgehalten werden muss.

WO 2003/075381 A3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 03/01888

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/04 C23F13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 146 (E-1188), 10 April 1992 (1992-04-10) & JP 04 004570 A (HITACHI LTD), 9 January 1992 (1992-01-09) cited in the application abstract; figure 1 ---	1,2,4,5, 7
X	DE 42 36 441 A (SIEMENS AG) 5 May 1994 (1994-05-05) column 3, line 51 - line 66 ---	1,4,7,8
P,X	EP 1 263 071 A (DELPHI TECH INC) 4 December 2002 (2002-12-04) paragraph '0028! --- -/--	1,2,4,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2003

Date of mailing of the international search report

25/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitzpatrick, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 03/01888

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 19446 A (GLOBAL THERMOELECTRIC INC) 7 March 2002 (2002-03-07) page 1, line 7 - line 9 page 7, line 5 - line 11 page 11, line 4 - line 8 claims 1,7 ---	1,4
A	LEE A L ET AL: "INTERNAL REFORMING DEVELOPMENT FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS" , INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, VOL. 29, PAGE(S) 766-773 XP000892890 abstract page 766, left-hand column, paragraph 1 ---	1,4,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 132 (E-736), 31 March 1989 (1989-03-31) & JP 63 298974 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 6 December 1988 (1988-12-06) abstract; figure 1 ---	1,4
A	HUIJSMANS J P P ET AL: "An analysis of endurance issues for MCFC" , JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, VOL. 86, NR. 1-2, PAGE(S) 117-121 XP004194107 ISSN: 0378-7753 page 119, left-hand column, paragraph 4 ---	1,4
A	WO 01 15247 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;WILKINSON DAVID P (CA); CAMPBELL STEPHEN A) 1 March 2001 (2001-03-01) page 5, line 6 - line 19 page 8, paragraph 1 page 14, line 19 -page 15, line 24 claim 1 -----	1,4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ☐ International Application No

PCT/EP 03/01888

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04004570	A	09-01-1992	JP 2111110 C	21-11-1996
			JP 8028230 B	21-03-1996
DE 4236441	A	05-05-1994	DE 4236441 A1	05-05-1994
			DE 4331912 A1	23-03-1995
			DE 59306471 D1	19-06-1997
			WO 9410717 A1	11-05-1994
			EP 0667043 A1	16-08-1995
			JP 8502623 T	19-03-1996
			NO 951620 A	27-04-1995
			US 5532071 A	02-07-1996
EP 1263071	A	04-12-2002	US 2002168555 A1	14-11-2002
			EP 1263071 A2	04-12-2002
WO 0219446	A	07-03-2002	AU 8944601 A	13-03-2002
			WO 0219446 A2	07-03-2002
			CA 2420887 A1	07-03-2002
			EP 1328984 A2	23-07-2003
			US 2002028362 A1	07-03-2002
JP 63298974	A	06-12-1988	NONE	
WO 0115247	A	01-03-2001	AU 6677600 A	19-03-2001
			AU 6677700 A	19-03-2001
			AU 6677800 A	19-03-2001
			AU 6677900 A	19-03-2001
			WO 0115249 A2	01-03-2001
			WO 0115254 A2	01-03-2001
			WO 0115255 A2	01-03-2001
			WO 0115247 A2	01-03-2001
			CA 2380976 A1	01-03-2001
			CA 2381280 A1	01-03-2001
			CA 2381547 A1	01-03-2001
			CA 2389740 A1	01-03-2001
			DE 10084947 T0	25-07-2002
			EP 1212804 A2	12-06-2002
			EP 1212805 A2	12-06-2002
			JP 2003508877 T	04-03-2003
			US 6517962 B1	11-02-2003
			US 2002015879 A1	07-02-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ nationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01888

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01M8/04 C23F13/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 146 (E-1188), 10. April 1992 (1992-04-10) & JP 04 004570 A (HITACHI LTD), 9. Januar 1992 (1992-01-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildung 1 ---	1,2,4,5, 7
X	DE 42 36 441 A (SIEMENS AG) 5. Mai 1994 (1994-05-05) Spalte 3, Zeile 51 - Zeile 66 ---	1,4,7,8
P,X	EP 1 263 071 A (DELPHI TECH INC) 4. Dezember 2002 (2002-12-04) Absatz '0028! --- -/--	1,2,4,5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitzpatrick, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 19446 A (GLOBAL THERMOELECTRIC INC) 7. März 2002 (2002-03-07) Seite 1, Zeile 7 - Zeile 9 Seite 7, Zeile 5 - Zeile 11 Seite 11, Zeile 4 - Zeile 8 Ansprüche 1,7 ---	1,4
A	LEE A L ET AL: "INTERNAL REFORMING DEVELOPMENT FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS" , INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, VOL. 29, PAGE(S) 766-773 XP000892890 Zusammenfassung Seite 766, linke Spalte, Absatz 1 ---	1,4,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 132 (E-736), 31. März 1989 (1989-03-31) & JP 63 298974 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 6. Dezember 1988 (1988-12-06) Zusammenfassung; Abbildung 1 ---	1,4
A	HUIJSMANS J P P ET AL: "An analysis of endurance issues for MCFC" , JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, VOL. 86, NR. 1-2, PAGE(S) 117-121 XP004194107 ISSN: 0378-7753 Seite 119, linke Spalte, Absatz 4 ---	1,4
A	WO 01 15247 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;WILKINSON DAVID P (CA); CAMPBELL STEPHEN A) 1. März 2001 (2001-03-01) Seite 5, Zeile 6 - Zeile 19 Seite 8, Absatz 1 Seite 14, Zeile 19 -Seite 15, Zeile 24 Anspruch 1 -----	1,4



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte les Aktenzeichen

PCT/EP 03/01888

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 04004570	A	09-01-1992	JP	2111110 C	21-11-1996
			JP	8028230 B	21-03-1996
DE 4236441	A	05-05-1994	DE	4236441 A1	05-05-1994
			DE	4331912 A1	23-03-1995
			DE	59306471 D1	19-06-1997
			WO	9410717 A1	11-05-1994
			EP	0667043 A1	16-08-1995
			JP	8502623 T	19-03-1996
			NO	951620 A	27-04-1995
			US	5532071 A	02-07-1996
EP 1263071	A	04-12-2002	US	2002168555 A1	14-11-2002
			EP	1263071 A2	04-12-2002
WO 0219446	A	07-03-2002	AU	8944601 A	13-03-2002
			WO	0219446 A2	07-03-2002
			CA	2420887 A1	07-03-2002
			EP	1328984 A2	23-07-2003
			US	2002028362 A1	07-03-2002
JP 63298974	A	06-12-1988	KEINE		
WO 0115247	A	01-03-2001	AU	6677600 A	19-03-2001
			AU	6677700 A	19-03-2001
			AU	6677800 A	19-03-2001
			AU	6677900 A	19-03-2001
			WO	0115249 A2	01-03-2001
			WO	0115254 A2	01-03-2001
			WO	0115255 A2	01-03-2001
			WO	0115247 A2	01-03-2001
			CA	2380976 A1	01-03-2001
			CA	2381280 A1	01-03-2001
			CA	2381547 A1	01-03-2001
			CA	2389740 A1	01-03-2001
			DE	10084947 T0	25-07-2002
			EP	1212804 A2	12-06-2002
			EP	1212805 A2	12-06-2002
			JP	2003508877 T	04-03-2003
			US	6517962 B1	11-02-2003
			US	2002015879 A1	07-02-2002

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**